Ueber einige Derivate

der

Orthooxychinolincarbonsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Camillo Kürzel

aus Mühlau.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1889.

Referent: Professor Dr. **Jacobsen.**

Seinem verehrten Lehrer

Herrn

Hofrath Professor Dr. Schmitt

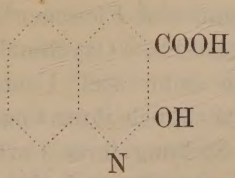
aus Dankbarkeit gewidmet

vom

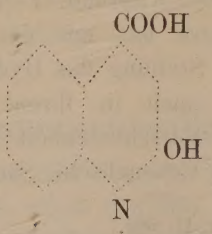
Verfasser.

Ueber einige Derivate der Orthooxychinolincarbonsäure.

Die Zahl der zur Zeit bekannten und in ihrem Verhalten von einander verschiedenen Oxychinolincarbonsäuren beträgt bereits 9, doch herrscht über die Stellung, in der sich N, OH, COOH zu einander befinden, erst für einige jener Isomeren vollkommene Klarheit. Es ist dies der Fall bei der von Friedländer und Göhring[1]) dargestellten β Carbostyrilcarbonsäure,

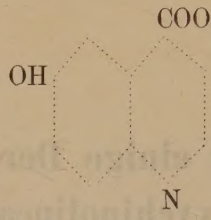


bei der von Königs[2]) durch Schmelzen von Cinchoninsäure mit Kali erhaltenen Oxycinchoninsäure

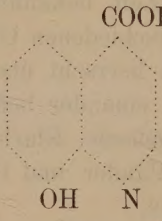


[1]) Berl. Berichte XVII. 459.
[2]) Berl. Berichte XII. 99.

und ferner bei der von Skraup[1]) durch Behandeln der Chininsäure mit concentrirter Salzsäure erhaltenen Xantochinsäure.



Zwei weitere Säuren, die von Weidel und Cobenzl[2]) durch Schmelzen von α Sulfocinchoninsäure mit Kali erhaltene Oxycinchoninsäure



und die von Lippmann und Fleissner[3]) nach der Tiemann-schen Reaction dargestellte o-Oxychinolincarbonsäure zeigen in ihrem Verhalten sehr viel Uebereinstimmendes und unterscheiden sich bezüglich ihrer Constitution voraussichtlich nur durch die Stellung ihrer Carboxylgruppen.

Die später von Schmitt und Engelmann[4]) durch Behandeln des o-Oxychinolinnatriums mit flüssiger Kohlensäure bei 140—150° während 7—8 Stunden erhaltene Oxychinolincarbonsäure hat mit den beiden zuletzt erwähnten Säuren die Stellung des Hydroxyls zum Stickstoff gemein und zeigt auch in ihrem Verhalten ziemliche Aehnlichkeit. Die Verschiedenheit ihrer Schmelzpunkte jedoch (Weidel und Cobenzl'sche Säure 254—256°, Lipp-

[1]) Wiener Mtshefte II. 601.
[2]) Wiener Mtshefte I.
[3]) Berl. Berichte XIX. 2467.
[4]) Berl. Berichte XX. 1218.

mann und Fleissner'sche Säure 280°, Schmitt und Engelmann'sche Säure 235—239°), sowie das verschiedene Verhalten gegenüber Eisenchlorid (Schmitt und Engelmann'sche Säure zeigt eine violette bis rothbraune, die beiden anderen eine grüne Färbung) lassen diese 3 Säuren nur als isomere betrachten.

Das grosse Interesse, welches die Chinolinderivate in Folge ihres Zusammenhanges mit den Alkaloiden erlangt haben, würde es auch für diese drei nahe verwandten Säuren wünschenswerth erscheinen lassen, ihr weiteres chemisches Verhalten durch Abkömmlinge zu charakterisiren, um dadurch zugleich Aufschluss über ihre Constitution zu erlangen.

Schmitt und Engelmann[1]) haben bereits eine Tetrahydroverbindung, ferner verschiedene Salze und Ester, sowie bromirte Substitutionsproducte ihrer Säure dargestellt, auch bereits mit den Nitroderivaten begonnen. Durch directe Einwirkung von concentrirter Salpetersäure in der Wärme auf o-Oxychinolincarbonsäure stellten sie ein Dinitrooxychinolin dar, welches mit dem schon von Bedall und Fischer[2]) durch Nitrirung des o-Oxychinolins erhaltenen identisch ist. Ebenso constatirten sie, dass das Nitrat der o-Oxychinolincarbonsäure beim Erwärmen mit Eisessig in ein gelbes aus concentrirter Salzsäure umzukrystallisirendes Product überzuführen sei, von dem sie annahmen, dass es eine Mononitro-o-oxychinolincarbonsäure sei.

Ich stellte mir die Aufgabe, zunächst die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen und sodann die Nitrosäure näher zu untersuchen.

Mononitroorthooxychinolincarbonsäure.

Bei einer directen Nitrirung der o-Oxychinolincarbonsäure erhält man, wie schon erwähnt, unter Kohlensäureabspaltung ein in goldgelben Blättchen krystallisirendes

[1]) Berl. Berichte XX. 1218, 2690.

[2]) Berl. Berichte XIV. 1368.

Dinitrooxychinolin. Zu einer Mononitrosäure gelangt man nur, wenn man die Einwirkung der Salpetersäure durch Zusatz von Eisessig mässigt, oder besser, indem man die Säure in das Nitrat überführt und diesem die Elemente des Wassers entzieht.

Darstellung des Nitrats.

Mit einer verdünnten Salpetersäure (1 : 12) reibt man die anzuwendende Menge fein pulverisirter Oxychinolincarbonsäure zu einem dünnen Brei und bringt diesen in einen Kolben, der auf dem Wasserbade unter stetem Umschütteln auf etwa 70° erwärmt wird. Bemerkt man keinen wesentlichen Fortschritt der Lösung mehr und tritt eine Dunkelfärbung derselben ein, so giesst man die überstehende Flüssigkeit ab. Den Rückstand behandelt man wieder in gleicher Weise mit Salpetersäure und fährt so lange damit fort, bis alles gelöst ist. Beim Erkalten der Lösung schiesst das Nitrat in gelben Nadeln aus.

Ueberführung des Nitrats in die Nitrosäure.

Das durch Absaugen von Salpetersäure möglichst befreite Nitrat wird mit etwa der doppelten Menge Eisessig übergossen und in einem Kolben auf dem Wasserbade unter fortgesetztem Umschütteln digerirt. Nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit dunkel und unter starker Wärmeentwickelung tritt eine heftige Reaction ein, bei deren Beginn man die Wärmequelle sofort entfernt, weil sonst eine partielle Bildung von Dinitrooxychinolin erfolgt, während andrerseits eine entsprechende Menge Oxychinolincarbonsäure unangegriffen zurückbleibt. Nach dem Erkalten filtrirt man die am Boden befindliche braune Masse ab und wäscht so lange mit Eisessig aus, bis die Substanz hellgelb erscheint. Die noch unreine Nitrosäure wird aus Salzsäure umkrystallisirt und in feinen goldglänzenden Nadeln erhalten. Eine gute Krystallisation ist nur dann zu erzielen, wenn man in etwa der 2- bis 3fachen Menge

concentrirter Salzsäure löst und, während man diese Lösung im Kochen erhält, so lange siedendes Wasser hinzufügt, bis eben eine Ausscheidung erfolgt. Die Nitrirung verläuft jedoch nicht glatt; aus 100 gr. Carbonsäure wurden nur 60 gr. rohes Nitroproduct und aus diesem durch Umkrystallisiren 30 gr. Nitrosäure erhalten.

Die Mononitro-o-oxychinolincarbonsäure schmilzt unter Abspaltung von Kohlensäure bei 265—270°. Sie ist nur löslich in Mineralsäuren und Alkalien (inclusive kohlensaure Alkalien) unter Bildung der betreffenden Salze. In folgenden Eigenschaften unterscheidet sich die Nitrosäure von der o-Oxychinolincarbonsäure:

1. Durch ihre Unfähigkeit basische Kalk- oder Barytsalze zu bilden.

2. Durch die geringe Beständigkeit ihrer mit Mineralsäuren gebildeten Salze.

3. Durch ihre Fähigkeit kohlensaure Alkalien leicht zu zerlegen.

Die Analyse lieferte die für die Formel $C_9 H_4 N \begin{matrix} COOH \\ OH \\ NO_2 \end{matrix}$ erforderlichen Werthe.

0,2143 gr. Subst. gaben 0,4021 gr. CO_2
„ „ „ „ 0,0534 gr. H_2O.

0,269 gr. Subst. gaben 30,0 cc Stickstoff bei 23,0° und 756,5 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
C	51,66 %	51,27 %
H	2,58 %	2,77 %
N	12,0 %	12,52 %.

Die durch Substitution des Carboxylwasserstoffs resultirenden Metallsalze sind gefärbte, schwer lösliche, wenig krystallinische Körper, die zweckmässig aus dem Ammonsalz gewonnen werden, und dieses wird erhalten durch Kochen der Säure mit verdünntem Ammoniak. Beim Erkalten krystallisirt es in feinen gelben Nadeln aus, die

sich beim Erhitzen im Capillarrohr unter Abgabe von Kohlensäure und Ammoniak zersetzen. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, in kaltem fast unlöslich.

Der bei der Analyse gefundene Werth für Stickstoff entspricht der Formel

$$C_9H_4N\begin{matrix}NO_2\\COO\\OH\end{matrix}NH_4.$$

0,1823 gr. Subst. gaben 26,4 cc Stickstoff bei 15,5 ° und 760 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet:
N	17,01 %	16,7 %.

Barytsalz: $C_9H_4N\begin{matrix}NO_2\\COO\\OH\end{matrix}\frac{Ba}{2}$

fällt als brauner, flockiger, amorpher Niederschlag beim Versetzen der Lösung des Ammonsalzes mit Chlorbarium. Krystallinisch wird es erhalten durch längeres Kochen der Nitrosäure mit kohlensaurem Baryt. Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in feinen gelben Nädelchen aus. Es ist schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in kaltem. Seine Constitution ist analog der des Ammonsalzes, wie folgende Barytbestimmung zeigt.

0,3214 gr. Subst. gaben 0,081 gr. Ba. O.

	Gefunden:	Berechnet:
Ba	22,81 %	22,67 %.

Die Eigenschaft der o-Oxychinolincarbonsäure, auch ein basisches der Formel $C_9H_5N\begin{matrix}O\\COO\end{matrix}>Ba$ entsprechendes Salz[1]) zu bilden, geht, wie bereits angedeutet, der Nitrosäure ab.

Silbersalz: $C_9H_4N\begin{matrix}NO_2\\COO\\OH\end{matrix}Ag.$

Man gewinnt dasselbe als einen fleischfarbenen, volu-

[1]) Berl. Berichte XX. 2691.

minösen Niederschlag beim Versetzen der Ammonsalzlösung mit Silbernitrat. In heissem wie in kaltem Wasser ist es unlöslich. Nach dem Trocknen bildet es ein bräunliches amorphes Pulver. Seine Zusammensetzung entspricht den übrigen Salzen der Nitrosäure, denn

0,1020 gr. Subst. lieferten 0,0320 gr. Ag.

	Gefunden:	Berechnet:
Ag.	31,37 %	31,67 %.

Aethylester: $C_9H_4N\begin{matrix}NO_2\\COOC_2H_5\\OH\end{matrix}$

lässt sich nicht, oder nur sehr unvollkommen durch Suspendiren der Säure in Alkohol und Einleiten von Salzsäure darstellen, da die Lösung der Säure ausserordentlich langsam erfolgt. Leicht und sehr vollkommen gelingt die Darstellung des Esters, wenn man die Säure mit der doppelten Menge Alkohol und einigen Cubikcentimetern Schwefelsäure so lange im Wasserbade erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Aus dem Reactionsproduct wird durch Zusatz von Wasser der Aethylester als gelber voluminöser Niederschlag gefällt. Zur Reinigung krystallisirt man denselben aus heissem Wasser oder Alkohol um. Der Ester scheidet sich dann beim Erkalten in schönen, goldgelben Büscheln aus, welche bei 148 —150° schmelzen. Er ist wenig löslich in Aether, kaltem Alkohol und Wasser, leichter jedoch in der Wärme, ferner in Mineralsäuren. Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0,2530 gr. Subst. gaben 0,5067 gr. CC_2
„ „ „ „ 0,0954 „ H_2O

	Gefunden:	Berechnet:
C	54,63 %	54,96 %
H	4,21 %	3,81 %.

Amido-o-oxychinolincarbonsäure.

Die Ueberführung der Nitrosäure in die Amidosäure wurde mittelst Zinnchlorür und Salzsäure vorgenommen, da eine Amidirung mit Schwefelammon nur sehr langsam und, wie es schien, unvollkommen zum Ziel führte. Die zur Reduction erforderliche Menge Zinnchlorür mischt man zweckmässig mit der Nitrosäure und trägt dieses Gemisch in concentrirte Salzsäure ein. Da hierbei eine bedeutende Wärmeentwickelung stattfindet, kühlt man und sorgt dafür, dass die Temperatur 50° nicht überschreitet. Nach mehrstündigem Stehen des Reactionsproductes scheidet sich das Zinndoppelsalz in bräunlichen bis gelben Nadeln ab. Ist die Temperatur während der Reduction zu hoch gestiegen, so tritt eine theilweise Verharzung ein, und man erhält das Zinndoppelsalz als dunkel gefärbte, schleimige Masse, die nur ausserordentlich schwer von der anhaftenden Salzsäure befreit werden kann. Das Zinndoppelsalz ist in Salzsäure schwer, in Wasser sehr leicht mit rother Farbe löslich. Aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, erhält man es in gelben Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel entspricht

$$C_9H_4N\begin{cases}NH_2\,HCl\\COOH\\OH\\HCl\end{cases} + SnCl_4,$$

wie folgende Bestimmungen zeigen:

0,623 gr. Subst. gaben 0,1725 gr. SnO_2
0,3421 „ „ „ 0,519 „ $AgCl$

	Gefunden:	Berechnet:
Sn	21,72 %	21,82 %
Cl	39,58 %	39,73 %.

Die Ausbeute kommt der theoretischen ziemlich nahe, aus 30 gr. Nitrosäure wurden erhalten 55 gr. Zinndoppelsalz.

Um aus demselben durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die Amidosäure zu gewinnen, muss es vollständig von Salzsäure befreit werden. Dies gelingt am besten durch Absaugen und nachheriges Trocknen auf einer porösen Platte. Eine besondere Berücksichtigung beim Zerlegen des Zinndoppelsalzes verdient der Umstand, dass aus dem salzsauren Salz der Amidosäure durch heisses Wasser Salzsäure abgespalten wird, und eine Ausscheidung der freien Amidosäure wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser stattfindet. Da nun dieses salzsaure Salz beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in dem Masse, wie das Zinn gefällt wird, sich bildet, so ist darauf zu achten, dass man kaltes Wasser zum Lösen des Zinndoppelsalzes anwendet, da andrerseits die Amidosäure mit dem Zinnsulfid zugleich niederfällt, was leicht an der Dunkelfärbung des Niederschlages zu erkennen ist.

Nachdem man sich überzeugt hat, dass das Filtrat des Schwefelzinns vollständig von Zinn befreit ist, dampft man dasselbe am besten in einem Kolben im Schwefelwasserstoffstrom bis zum Beginn der Krystallisation ein. Sodann fügt man einen grossen Ueberschuss von Salzsäure hinzu und lässt erkalten. Auf diese Weise erhält man das salzsaure Salz der Amidosäure als ein gelblich weisses krystallinisches Pulver, welches aus Salzsäure umkrystallisirt der Formel

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad NH_2\,HCl \\ C_9H_4N\,COOH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad HCl \end{array}$$

entspricht.

0,448 gr. Subst. gaben 0,462 gr. AgCl.

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	25,44 %	25,63 %.

Uebergiesst man dieses Salz mit heissem Wasser, so scheidet sich beim Erkalten der rothen Lösung die freie Säure in stahlblauen bis schwarzen Nadeln aus.

Die Ausbeute an Amido-o-oxychinolincarbonsäure lässt in Folge der grossen Löslichkeit des salzsauren Salzes derselben viel zu wünschen übrig; aus 60 gr. Nitrosäure wurden nur 20 gr. Amidosäure gewonnen.

Einen viel weniger umständlichen Weg zur Zerlegung des Zinndoppelsalzes bietet die Schwerlöslichkeit des Ammonsalzes der Amidosäure in Wasser. Das Zinndoppelsalz wird hiernach in möglichst wenig Wasser gelöst und zu dieser Lösung ein Ueberschuss von Schwefelammon gesetzt. Das zunächst ausfallende Zinnsulfid wird durch den Ueberschuss gelöst, während das Ammonsalz der Amidosäure zu einem aus schönen gelben Nadeln bestehenden Krystallbrei erstarrt. Derselbe wird abgesaugt und möglichst von dem ihm anhaftenden Schwefelammon befreit. Zur Gewinnung der freien Säure löst man das Ammonsalz in wenig heissem Wasser und erhält durch Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure die Amidosäure krystallinisch abgeschieden. Es ist hierbei wahrzunehmen, dass die Farbe derselben ursprünglich eine hellere, vermuthlich eine weisse ist, die aber sofort durch eine oberflächliche Oxydation in eine bläulich schwarze übergeht.

Die Amido-o-oxychinolincarbonsäure $C_9H_4N\begin{matrix}NH_2\\COOH\\OH\end{matrix}$ ist löslich in heissem Wasser, ferner in Säuren und Alkalien, unlöslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 243—245° unter Kohlensäureentwickelung. Ein Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammonsalzes bewirkt Silberabscheidung.

Die Elementaranalyse der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigten Säure ergab folgende Werthe:

0,2660 gr. Subst. gaben 0,572 gr. CO_2

„ „ „ „ 0,097 „ H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	58,64 %	58,82 %
H	4,02 %	3,92 %.

Im Gegensatz zur Nitrosäure zeigen hier wieder die Säuresalze, wie dies vorauszusehen war, eine grössere Beständigkeit; auch weichen sie in der Zusammensetzung von denen der o-Oxychinolincarbonsäure und der Nitrosäure ab, indem sie sowohl an den Chinolinstickstoff, als an den der Amidogruppe je ein Molekül Säure anlagern. Durch heisses Wasser jedoch wird die Säure aus diesen Salzen abgespalten. Die durch Ersetzen des Carboxylwasserstoffs entstehenden Metallsalze sind ausnahmslos schwer lösliche, wenig krystallinische Körper und werden am besten aus dem Ammonsalz erhalten.

Zu diesem gelangt man durch Kochen der Säure mit verdünntem Ammoniak; beim Erkalten scheidet es sich in gelben Nadeln ab, die sich jedoch bei längerem Stehen an der Luft, jedenfalls unter Abgabe von Ammoniak, dunkler färben. Erhitzt, zersetzt sich das Salz unter Entwickelung von Kohlensäure und Ammoniak.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel

$$C_9H_4N \begin{matrix} NH_2 \\ COO\,NH_4, \\ OH \end{matrix}$$

für die gefordert wird 19,0 % Stickstoff, gefunden 19,5 %, denn 0,1825 gr. Subst. gaben 29,4 Cubikcentimeter Stickstoff bei 9,5° und 753,4 mm Druck.

Acetylverbindung.

Dieselbe wird erhalten beim Kochen der Amidosäure mit der 3—4fachen Menge Essigsäureanhydrid. Nachdem vollständige Lösung eingetreten war, wurde mit Wasser verdünnt. Beim Erkalten schied sich, namentlich nach einigem Schütteln, die acetilirte Verbindung als fleischfarbiger, wenig krystallinischer Niederschlag aus. Nach

dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ergab eine Stickstoffbestimmung derselben folgenden Werth:

0,285 gr. Subst. gaben 24,4 cc Stickstoff bei 9,8 ° und 742,3 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für Mono - Di - acetilirte Verb.:	
N 10,03 %	11,40 %	9,72 %

Von einer Verbrennung kann keine Entscheidung erwartet werden, ob eine oder zwei Acetylgruppen eingetreten sind, da beide Verbindungen annähernd gleich viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten.

	Mono - Di - acetylirte Verb.	
C	58,58 %	58,33 %
H	4,06 %	4,16 %.

Der gefundene Gehalt an Stickstoff jedoch, sowie der Umstand, dass bei den später zu beschreibenden Acetylverbindungen des Diamidooxychinolins und des Bromamidooxychinolins drei, respective zwei Acetylgruppen eintreten, macht es sehr wahrscheinlich, dass auch im vorliegenden Falle ein Amidwasserstoff und der des Hydroxyls gleichzeitig substituirt werden, der Verbindung also die Formel

$$C_9H_4N\begin{matrix}NH\,CO\,CH_3\\OCO\,CH_3\\COOH\end{matrix}$$

zukommt.

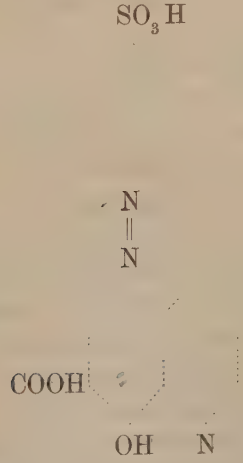
Die diacetylirte Amido-o-oxychinolincarbonsäure schmilzt bei 252 °. Ihre Löslichkeit beschränkt sich auf heisses Wasser, Mineralsäuren und Alkalien. Mit letzteren beiden gekocht, erfolgt Abspaltung von Essigsäure.

Die Darstellung der Amidosäure aus der Nitrosäure ist für die Gewinnung in grösserem Massstabe in Folge der grossen Verluste beim Nitriren nicht geeignet. Viel bessere Resultate werden in dieser Hinsicht erzielt, wenn man analog der Fischer'schen Darstellung des Amidooxychinolins[1]) verfährt. Hiernach ist die o-Oxychinolin-

[1]) Berl. Berichte XVII. 1642.

carbonsäure mit Diazosulfanilsäure zu combiniren. Der resultirende Azofarbstoff führt, mit Zinnchlorür und Salzsäure zerlegt, neben gleichzeitiger Rückbildung von Sulfanilsäure zu dem Zinndoppelsalz der Amido-o-oxychinolincarbonsäure. Das Verfahren ist hierbei das folgende: 1 Molekül Oxychinolincarbonsäure und 2 Moleküle Natronhydrat werden in wenig heissem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten dieser Lösung trägt man unter Abkühlung 1 Molekül Diazosulfanilsäure ein, wobei eine intensive Rothfärbung der ganzen Masse eintritt. Die Umsetzung scheint fast momentan zu erfolgen, denn eine Probe des Reactionsproductes nach vollendetem Eintragen gekocht, lässt keine Stickstoffentwickelung mehr erkennen. Nachdem die Flüssigkeit durch Filtriren von etwa ungelöst gebliebenen Bestandtheilen gereinigt ist, wird sie zum Sieden erhitzt und mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Paarungsproduct in violetten glänzenden Nadeln ab, die aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können.

Eine Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende für die Formel



geforderten Werthe:

0,215 gr. Subst. gaben 0,4048 gr. CO_2
„ „ „ „ 0,0621 „ H_2O

	Gefunden:	Berechnet:
C	51,35 %	51,47 %
H	3,21 %	2,95 %.

Nebenstehende Wasserbestimmung zeigt, dass der Körper mit 2 Molekülen H_2O krystallisirt. 0,568 gr. Subst. nahmen bei 110° getrocknet um 0,0495 gr. ab, dies entspricht 8,71 %, gefordert wird für 2 aqua 8,80 %.

Dieser Azofarbstoff besitzt bezüglich seines Säurecharakters die der o-Oxychinolincarbonsäure zukommenden Eigenschaften. Er ist löslich in Säuren und Alkalien unter Bildung der betreffenden Salze. Der Theorie entsprechend müssen 3 verschiedene Metallsalze existiren, je nachdem der Wasserstoff der Sulfo-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppe ersetzt ist; es ist mir auch gelungen, diese 3 möglichen Salze darzustellen. Beim Behandeln des Farbstoffs mit kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden werden ausschliesslich die Wasserstoffe der Sulfo- und Carboxylgruppe ersetzt. Der Hydroxylwasserstoff ist nur durch Aetzalkalien substituirbar. Die Salze der letzteren Art zeichnen sich durch ihre schöne rothe Farbe, zugleich aber durch ihre grosse Unbeständigkeit aus. Sie werden schon durch die Kohlensäure der Luft zerlegt. Die sauren Salze, das heisst diejenigen, in denen nur ein Wasserstoff, wahrscheinlich der der Sulfogruppe, ersetzt ist, resultiren, wenn man ein Molekül des Azokörpers mit einem Molekül einer Base behandelt. Ebenso ist derselbe auch im Stande, mit Säuren wohl charakterisirte Salze zu bilden, von denen sich das salzsaure, welches in schönen kantharidenartig schillernden Nadeln krystallisirt, besonders auszeichnet. Letzteres wird, wie alle Säuresalze des Chinolins, durch Wasser zerlegt.

Das **basische Natronsalz:**

$$N = N\,C_6\,H_4\,SO_3\,Na$$
$$C_9\,H_4\,N\,COO\,Na$$
$$O\,Na$$

wird in schönen rothen Nadeln erhalten, wenn man zur wässerigen Lösung von einem Molekül des Azokörpers und drei Molekülen Natronhydrat Alkohol setzt. Es fällt zunächst als schleimige Masse, die aber sehr bald krystallinisch erstarrt. Es ist aussererdentlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Eine Natriumbestimmung gab die für die Formel geforderten Werthe.

0,248 gr. Subst. gaben 0,122 gr. $Na_2\,SO_4$.

	Gefunden:	Berechnet:
Na	15,92 %	15,71 %.

Beim Stehen an der Luft, oder besser beim Einleiten von Kohlensäure in die wässerige Lösung des basischen Salzes geht die rothe Farbe in eine gelbe über, und es bildet sich das neutrale Salz.

Das **neutrale Kalksalz:**

$$N = N\,C_6\,H_4\,SO_3\,\frac{Ca}{2}$$
$$C_9\,H_4\,N\,COO\,\frac{Ca}{2}$$
$$OH$$

fällt als brauner bis violetter wenig krystallinischer Niederschlag beim Versetzen der wässerigen Lösung des entsprechenden Natronsalzes mit Chlorcalcium. In Folge seiner Unlöslichkeit konnte es nicht umkrystallisirt werden.

Eine Kalkbestimmung ergab folgende Werthe:

0,4925 gr. Subst. gaben 0,1602 gr. $Ca\,SO_4$.

	Gefunden:	Berechnet:
Ca	9,54 %	9,75 %.

Das **saure Kalksalz:**

$$N=N\,C_6H_4\,SO_3\,\overset{Ca}{2}$$

$$C_9H_4N\,\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix} \qquad + 3\ aqua$$

krystallisirt in bräunlich gelben sternförmig gruppirten Nadeln, die getrocknet einen violetten Glanz annehmen. Es entsteht beim Kochen einer wässerigen Lösung von 2 Molekülen des Azokörpers mit 1 Molekül kohlensaurem Kalk. Das aus heissem Wasser umkrystallisirte und bei 110° getrocknete Salz zeigte folgenden Kalkgehalt:

0,5925 gr. Subst. gaben 0,0885 gr. $CaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet:
Ca	4,39 %	4,50 %.

Die Wasserbestimmung ergab nebenstehendes:

1,3285 gr. Subst. bei 110° getrocknet verloren an Gewicht 0,1525 gr. Dies entspricht einem Wassergehalt von 11,47 %, gefordert wird für 3 aqua 12,05 % H_2O.

Das **salzsaure Salz:**

$$C_9H_4N\,\begin{matrix}N=N\,C_6H_4\,SO_3H\\COOH\\|\quad OH\\H\,Cl\end{matrix}$$

schliesslich erhält man durch Zusatz von Salzsäure zur concentrirten wässerigen Lösung des Azokörpers in kantharidenartig schillernden Nadeln ausgeschieden.

Eine Chlorbestimmung ergab den für obige Formel geforderten Werth:

0,774 gr. Subst. gaben 0,264 gr. Ag Cl.

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	8,58 %	8,65 %.

Diazo-o-oxychinolincarbonsäure.

Beim Behandeln der in Alkohol suspendirten Amidosäure mit Salpetrigersäure erhält man als Diazoproduct

einen braunen, flockigen Niederschlag, der höchst unbeständig ist und schon während des Filtrirens unter Zersetzung in eine missfarbige schleimige Masse übergeht. Vollkommener gelangt man zum Ziel, wenn man die Diazotirung in wässeriger Lösung durch Hinzufügen der berechneten Menge von Natriumnitrit vornimmt.

5 gr. Amidosäure werden mit 100 gr. einer verdünnten Salzsäure, oder besser Schwefelsäure verrieben. Bei Anwendung von Salzsäure erhält man eine rothe Lösung, das Sulfat hingegen ist ziemlich schwer löslich in Wasser und setzt sich als bräunlich weisser Niederschlag ab. Hierzu fügt man sodann tropfenweise unter Umrühren die Lösung der erforderlichen Menge Natriumnitrit, in diesem Falle 1,8 gr., und sorgt dafür, dass die Temperatur 10° nicht übersteigt. Nachdem alles Natriumnitrit zugesetzt ist, erhält man eine klare, schwach nach Salpetrigersäure riechende Lösung. Durch vorsichtige, unter Abkühlung vorgenommene Neutralisation derselben mit Ammoniak erfolgt die Ausscheidung der Diazosäure in Form eines gelben krystallinischen Pulvers. Nach kurzem Stehen jedoch und besonders beim Filtriren beginnt es sich dunkel zu färben und erscheint unter dem Mikroskop nicht mehr einheitlich. Es ist mir nur in einem Falle annäherungsweise gelungen, die freie Diazosäure rein zu erhalten.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0,1045 gr. Subst. gaben 0,212 gr. CO_2
„ „ „ „ 0,0255 „ H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	54,91 %	55,81 %
H	2,90 %	2,32 %.

Ein beständigeres, jedoch ebenfalls nicht ganz reines Product wird erhalten, wenn man die Lösung des Sulfats der Diazosäure nicht, wie oben angegeben, mit Ammoniak neutralisirt, sondern im kleinen Ueberschuss damit versetzt. Die dabei nur vorübergehend ausgeschiedene Diazosäure

geht als Ammonsalz wieder in Lösung. Setzt man zu derselben einige Tropfen Essigsäure, bis zur schwachsauren Reaction, so erfolgt sofort oder nach einigem Umrühren die Ausscheidung von schönen goldglänzenden Nadeln. Es ist leider nicht ganz zu verhindern, dass gleichzeitig mit denselben eine, wenn auch nur ganz geringe dunkle Masse, jedenfalls zersetzte Diazosäure, niedergerissen wird. Eine Reinigung durch Umkrystallisiren ist wegen der grossen Zersetzlichkeit der Verbindung ausgeschlossen; auch durch mehrfaches Auswaschen gelang es mir nicht, die Verunreinigungen vollständig zu beseitigen.

Ein ebenso unbefriedigendes Resultat erhielt ich bei einem Versuch, die Diazosäure aus der wässerigen Lösung ihres Chlorids, dem die dreifache Menge Alkohol zugefügt war, durch Zusatz von Aether auszuscheiden. Es fiel hierbei ein gelbes krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskop einen einheitlichen Eindruck machte. Da ich mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung einen weissen Niederschlag erhielt, sah ich die Verbindung für das Chlorid der Diazosäure an. Die nebenstehenden Analysenresultate zeigen jedoch, dass ein Gemisch der Diazosäure und ihres Chlorids vorlag.

1. 0,166 gr. Subst. gaben 0,309 gr. CO_2
„ „ „ „ 0,043 „ H_2O.
2. 0,1740 gr. Subst. gaben 0,342 gr. CO_2
„ „ „ „ 0,0495 „ H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:	
	I.	II.	Diazosäure:	Chlorid:
C	50,72 %.	50,74 %.	55,81 %.	47,80 %.
H	2,78 %.	3,10 %.	2,32 %.	1,99 %.

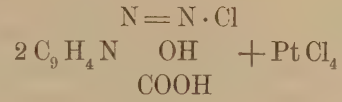
Eine leicht rein zu erhaltende und beständige Verbindung der Diazo-o-oxychinolincarbonsäure ist ihr Platindoppelsalz. Zur Darstellung desselben löst man die Diazosäure in Salzsäure und fügt zu der klaren Lösung

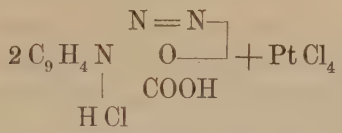
Platinchlorid. Nach kurzem Stehen erfolgt die Ausscheidung einer in gelben Prismen krystallisirten Masse, deren Zusammensetzung der Formel $2\,(C_{10}\,H_6\,N_3\,C_3\,Cl)\cdot Pt\cdot Cl_4$ entspricht.

0,226 gr. Subst. gaben 0,0515 gr. Pt.

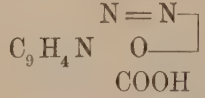
	Gefunden:	Berechnet:
Pt	23,21%	23,48 %.

Bezüglich der Stellung des Chlors im Molekül sind zwei Möglichkeiten zugelassen.





Die letztere Constitution erscheint uns als die richtige, weil sowohl die Amidosäure, als auch die Oxychinolincarbonsäure, ja selbst noch die Nitrosäure eine Molekül Salzsäure an den Chinolinstickstoff anlagern. Die Frage, ob die Bindung des Stickstoffs der Diazogruppe mit der Hydroxyl- oder Carboxylgruppe erfolgt ist, muss zunächst unentschieden bleiben. Der Umstand jedoch, dass die Diazosäure sehr leicht mit Alkalien Salze bildet, macht es sehr wahrscheinlich, dass der Carboxylwasserstoff durch dieselben substituirt wird. Demnach würde der Diazosäure folgende Formel zukommen:



Die Diazosäure ist im Entstehungszustand ein gelbes krystallinisches Pulver, welches jedoch seiner Unbeständigkeit halber nicht isolirt werden kann. Sie ist ebenso wie die Nitro- und Amidosäure löslich in Säuren und Alkalien unter Bildung der betreffenden Salze, von denen die der

ersteren Art durch heisses Wasser, unter Abscheidung der Säure als braune flockige Masse, zerlegt werden.

Die Säure sowohl wie ihre Salze verpuffen beim Erhitzen. Beim Behandeln derselben mit naphtolsulfosaurem Natron entsteht ein bordeauxrother Farbstoff. Uebergiesst man die Diazosäure mit Jodwasserstoffsäure, so entweicht Stickstoff. Das gebildete Jodsubstitutionsproduct ist jedoch schwierig zu isoliren und scheint wenig beständig zu sein.

Auch Versuche, die Diazogruppe durch Hydroxyl zu ersetzen, führten zu keinem befriedigenden Resultat. Beim Eintragen der Diazosäure in kochende Schwefelsäure trat unter starkem Aufschäumen Stickstoffentwickelung ein. Durch Zusatz von Wasser zu der rothbraunen Lösung scheidet sich ein flockiger, gleichgefärbter Niederschlag ab, der getrocknet eine amorphe Masse bildet. Dieselbe ist nur löslich in Alkalien und concentrirten Mineralsäuren. Die Salze der letzteren Art scheinen jedoch ausserordentlich unbeständig zu sein. Es ist mir nicht gelungen, diese vermeintliche Diazosäure oder ein Derivat derselben in krystallinischem, oder überhaupt analysenreinem Zustande zu erhalten.

Die Fähigkeit, wohlcharakterisirte Säuresalze zu bilden, durch deren Zerlegen mit Wasser die Nitro- und Amidosäure krystallinisch erhalten werden konnten, scheint diese Säure nicht zu besitzen. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes musste es von vornherein aussichtslos erscheinen, die Säure durch Umkrystallisiren rein zu erhalten.

Mononitro-o-oxychinolin.

Es ist schon mehrfach versucht worden, durch directe Nitrirung des o-Oxychinolins ein Mononitro-o-oxychinolin darzustellen, doch ist es meines Wissens bis jetzt nie gelungen, ein einheitliches Product zu erhalten. Ausführliche Angaben über derartige Versuche liegen in einer

Abhandlung von Skraup[1]) vor. Nach ihm wird o-Oxychinolin in die 10fache Menge mit Eis gekühlter Salpetersäure eingetragen und das Reactionsproduct in die 8fache Menge Eiswasser gegossen, wobei sich schwere gelbe Krystalle ausscheiden. Die Analyse dieser Substanz zeigte jedoch, dass ein Gemenge von viel Dinitrooxychinolin mit etwas Mononitrooxychinolin vorlag. Skraup bemerkt hierzu, es sei hervorzuheben, dass das o-Oxychinolin fast nur Disubstitutionsproducte liefere, während die beiden anderen isomeren, das m- und p-Oxychinolin, unter den gleichen Verhältnissen Monosubstitutionsproducte gäben, die, wie es schien, nicht so leicht weiter substituirt werden könnten.

Nachdem es nun gelungen war, eine Mononitro-o-oxychinolincarbonsäure darzustellen, handelte es sich nur darum, den geeignetsten Weg zur Apspaltung der Kohlensäure zu ermitteln, um zu einem Mononitro-o-oxychinolin zu gelangen.

Die Ueberführung habe ich auf verschiedene Weise vorgenommen.

1. Durch trockene Destillation des Kalksalzes der Nitrosäure mit einem Ueberschuss von Kalk.

2. Durch Behandeln der Nitrosäure unter Druck — in zugeschmolzenen Röhren — mit verdünnter Salzsäure bei 130°). Bei genügend langem Erhitzen auf 160—170° erfolgt die Kohlensäureabspaltung auch schon mit Wasser.

Die Schattenseite der beiden angegebenen Verfahren besteht darin, dass bei nicht genauer Regelung der Temperatur, oder bei einem zu langen Erhitzen, leicht eine Verharzung eintritt und die Ausbeute eine geringe ist.

Eine glatte Kohlensäureabspaltung und zur Darstellung des Nitrooxychinolins im grösseren Massstabe geeignet ist die folgende:

Man suspendirt die Nitrosäure in Glycerin, erwärmt dasselbe im Oelbad auf 200° und leitet einen Dampfstrom

[1]) Wiener Monatshefte III, 538.

von gleicher Temperatur hindurch. Hierbei erfolgt die Abspaltung der Kohlensäure, und das mit Wasserdämpfen flüchtige Nitrooxychinolin krystallisirt in der Kühlvorrichtung in schönen hellgelben Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt etwa 75 % der theoretischen. Das Nitrooxychinolin schmilzt bei 175°, es ist löslich in Mineralsäuren und Alkalien, inclusive kohlensauren Alkalien, unter Salzbildung, ferner in Eisessig und heissem Alkohol, weniger in kaltem und Aether.

Die Verbrennung des aus Alkohol umkrystallisirten Productes ergab die gewünschten Werthe.

0,234 gr. Subst. gaben 0,4866 gr. CO_2
„ „ „ „ 0,0702 „ H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	56,71 %	56,84 %
H	3,33 %	3,16 %.

Von den Metallsalzen des Nitrooxychinolins zeichnen sich besonders das Ammonsalz durch seine schöne fleischrothe Farbe und sein gutes Krystallisationsvermögen aus.

Das **Silbersalz:** $C_9H_5N\begin{matrix}NO_2\\OAg\end{matrix}$ wird als heller, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag erhalten beim Versetzen der Ammonsalzlösung mit Silbernitrat. Wegen seiner Unlöslichkeit konnte es nicht umkrystallisirt werden.

Eine Silberbestimmung ergab folgendes:

0,364 gr. Subst. gaben 0,1314 gr. Ag.

	Gefunden:	Berechnet:
Ag	36,09 %	36,27 %

Aethylester: $C_9H_5N\begin{matrix}NO_2\\OC_2H_5\end{matrix}$.

Bei Einwirkung von Jodaethyl auf das Kalisalz des Nitrooxychinolins fand keine Reaction statt, die Esterificirung vollzog sich erst bei Anwendung des Silbersalzes. Man erhält den Aethylester in feinen gelben Nadeln, die bei 112° schmelzen. Er ist schwer löslich in Alkohol

und Aether, unlöslich in Wasser. Mit Säuren und Alkalien gekocht, erfolgt die Abspaltung des Alkyls. Eine Verbrennung gab die obiger Formel entsprechenden Resultate.

0,182 gr. Subst. gaben 0,4029 gr. CO_2
" " " " 0.0730 " H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	60,27 %	60,55 %
H	4,47 %	4,58 %.

Mehrfache Versuche, das Nitrooxychinolin oder die Nitrocarbonsäure in Hydrazoverbindungen überzuführen, ergaben negative Resultate. Beide Körper wurden als solche, sowie in Esterform der Reduction von Zinkstaub, beziehentlich Natriumamalgam in alkalischer wässeriger und alkoholischer Lösung unterworfen. Die hierbei stets resultirenden schwer löslichen Natronsalze des Nitrooxychinolins, sowie der Nitrocarbonsäure zeigten ein gänzlich indifferentes Verhalten.

Zur Constitution.

Wie seiner Zeit schon in den Berliner Berichten XX pag. 2693 mitgetheilt wurde, giebt sowohl das aus der Nitro-o-oxychinolincarbonsäure, als das aus dem Nitrooxychinolin resultirende Amin mit Chlorkalksolution ein Chlorchinonimid. Dasselbe wird in beiden Fällen als braune, leicht zersetzliche Flocken erhalten, die nicht isolirt werden konnten, jedoch rasch abfiltrirt und mit Dimethylanilin befeuchtet, eine grünblaue Färbung gaben. Obwohl durch diese Farbenreaction die Existenz des Chlorchinonimids, und somit auch die Parastellung der Amidogruppe zum Hydroxyl mit Bestimmtheit angenommen werden durfte, versuchte ich noch das Amidooxychinolin in das Chinochinolin überzuführen, um, wenn es mir gelänge, die Identität desselben mit dem von Fischer dargestellten zu erweisen, über die Stellung der Nitrogruppe keinen Zweifel zu lassen.

Behufs Ueberführung des Nitro-o-oxychinolins in das Amin wurde ersteres in Salzsäure gelöst, und sodann die berechnete Menge Zinnchlorür unter Abkühlung zugesetzt. Das Zinndoppelsalz beginnt sich bereits während des Eintragens in gelben Nadeln auszuscheiden. Dasselbe wurde durch Absaugen möglichst von Salzsäure befreit, in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat des Zinnsulfids wurde unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure bis zur Ausscheidung des in gelblich weissen Nadeln krystallisirenden Sulfats des Amidooxychinolins eingedampft. Das erhaltene Product führte ich nach den von Fischer und Renouf[1]) gemachten Angaben in das Chinon über.

Hiernach wird das Sulfat in 100 Theilen Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, gelöst und mit einem geringen Ueberschuss von Kaliumbichromat versetzt. Die Oxydation erfolgte sogleich, was sich an der Grünfärbung der Lösung erkennen liess. Nach Beendigung der Reaction wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben blieb eine grünlich gelbe krystallinische Masse zurück, die unter dem Mikroskop aus rhombischen Blättchen bestehend erschien. Den Schmelzpunkt dieses Productes fand ich bei 113—115°. Fischer und Renouf geben den ihres Productes zwischen 110° und 120° an.

Eine Verbrennung gab die für das Chinochinolin geforderten Werthe.

0,213 gr. Subst. gaben 0,5291 gr. CO_2
„ „ „ „ 0,0651 „ H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	67,74%	67,92%
H	3,38%	3,14%.

Auch die übrigen Eigenschaften beider Körper, so

[1]) Berl. Berichte XVII. 1644.

das Verhalten gegen Säuren und Alkalien, erwiesen sich als identisch.

Es ist somit der Beweis erbracht, dass sich die Nitrogruppe in der Mononitro-o-oxychinolincarbonsäure, sowie in dem daraus resultirenden Nitrooxychinolin in Parastellung zum Hydroxyl befindet.

Gelegentlich der Darstellung der Nitrooxychinolincarbonsäure wurde schon darauf hingewiesen, dass ein geringer Ueberschuss von Salpetersäure eine Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Dinitrooxychinolin bewirkt, ja dass selbst, wenn den quantitativen Verhältnissen Rechnung getragen ist, dieser Körper nebenbei entsteht, falls man während der Reaction die Temperatur steigert. Die Thatsache, dass hier beim Eintritt einer zweiten Nitrogruppe Kohlensäure ausserordentlich leicht und in einer so glatten Weise abgespalten wird, berechtigt entschieden zu der Annahme, dass diese zweite Nitrogruppe an Stelle des Carboxyls, dessen Stellung im Folgenden nachgewiesen werden soll, tritt.

Man darf mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dass sich das Carboxyl auch in der o-Oxychinolincarbonsäure in benachbarter Stellung zum Hydroxyl befindet, da bei der Kolbe-Schmitt'schen Synthese erst wenige Abweichungen von dieser Regel beobachtet worden sind. Im vorliegenden Falle, bei dem Dinitrooxychinolin, müsste demnach die zweite Nitrogruppe in Orthostellung zum Hydroxyl und somit in Metastellung zu der zuerst eingetretenen Nitrogruppe sein. Mit Hülfe des Diamidooxychinolins hoffte ich die Bestätigung dieser Annahme zu finden.

Diamidooxychinolin.

Die Amidirung des Dinitrooxychinolins wurde in einer der Nitrooxychinolincarbonsäure und dem Nitrooxychinolin entsprechenden Weise vorgenommen. Das Dinitrooxychinolin wurde, gut mit der erforderlichen Menge Zinnchlorür

gemischt, in concentrirte Salzsäure eingetragen und, da sich die Masse sehr stark erwärmt, für Kühlung gesorgt. Nach mehrstündigem Stehen war das Zinndoppelsalz fast vollständig in weissen Nadeln ausgefallen. Es wurde abgesaugt und zur vollständigen Entfernung der Salzsäure längere Zeit bei 100° getrocknet, sodann in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Es sei erwähnt, dass es zur vollständigen Beseitigung des Zinns unbedingt nothwendig ist, die Salzsäure gänzlich entfernt zu haben; ausserdem empfiehlt es sich, Schwefelwasserstoff unter Druck und in stark verdünnte Lösung einzuleiten. Nach Beseitigung des Schwefelzinns dampft man die intensiv roth gefärbte Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure im Schwefelwasserstoffstrom ein und erhält das salzsaure Salz des Diamidooxychinolins in schönen rothen Nadeln ausgeschieden. Zur Reinigung wird es aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Wie folgende Chlorbestimmung zeigt, entspricht es der Formel.

$$C_9H_4N\begin{cases} NH_2\,HCl \\ NH_2\,HCl \\ OH \\ HCl \end{cases}$$

0,2571 gr. Subst. gaben 0,389 gr. AgCl.

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	37,34 %	37,43 %.

Auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelammon zur wässerigen Lösung dieses salzsauren Salzes scheiden sich braune, glänzende Nadeln ab, die sich jedoch sehr bald zu einer dunklen, schleimigen Masse zersetzen. Es ist mir nicht gelungen, das Diamidooxychinolin analysenrein zu erhalten, da der geringste Luftzutritt diese Zersetzung beschleunigt.

Die gewöhnliche Reaction zur Unterscheidung der Ortho- und Metadiamine konnte hier keine Entscheidung herbeiführen, weil ein Chrysoidinfarbstoff, dessen Bildung

durch Hinzufügen eines Diazokörpers zu dem Diamin die Metastellung der beiden Amidgruppen bewiesen haben würde, im vorliegenden Falle nicht entstehen konnte, da zu keiner der beiden Amidgruppen die Parastellung unbesetzt war.

Wenig Bedeutung ist auch der Thatsache beizulegen, dass die salzsaure Lösung des Diamidooxychinolins mit Eisenchlorid nicht den den Orthodiaminen eigenen charakteristischen metallglänzenden Niederschlag giebt, es ist ein negatives Resultat, welches die Annahme wahrscheinlicher macht, dass sich die Amidgruppen nicht in Ortho-, sondern in Metastellung befinden, die eine also dem Hydroxyl benachbart ist. Wenn letzteres der Fall ist, so muss ein acetylirtes Diamidooxychinolin in eine Aethenylverbindung überzuführen sein, durch deren Existenz die Stellungsfrage entschieden wäre.

Zu diesem Zwecke stellte ich zunächst ein acetylirtes Diamidooxychinolin dar.

Das salzsaure Salz des letzteren wurde mit der 3—4fachen Menge Essigsäureanhydrit übergossen und in einem Kölbchen mit Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Es erfolgt hierbei zunächst keine Lösung, wohl aber beginnt die rothe Farbe der am Boden befindlichen Masse allmälig in eine gelbe überzugehen; gleichzeitig entweicht durch das Kühlrohr Salzsäure. Nachdem die Farbenveränderung eine vollständige geworden ist, lässt man erkalten und filtrirt das aus gelben Prismen bestehende Reactionsproduct ab.

Es ist dies das salzsaure Salz eines triacetylirten Diamidooxychinolins und nach folgender Chlorbestimmung kommt demselben die Formel zu:

$$C_9H_4N\begin{array}{l}NH\cdot COCH_3\\NH\cdot COCH_3\\O\cdot CO\ CH_3\\H\,Cl\end{array}$$

0,1905 gr. Subst. gaben 0,078 gr. Ag Cl.

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	10,20 %	10,51 %.

Durch Zusatz von Aether zu dem Filtrat dieses Salzes bewirkt man eine weitere Ausfällung, jedoch ist dies kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch der freien Acetylverbindung und des salzsauren Salzes derselben. Erhitzt man beim Aetyliren so lange, bis vollständige Lösung eingetreten ist und keine Salzsäureentwickelung mehr stattfindet, so resultirt direct die freie Acetylverbindung. Da sich dieselbe jedoch in Folge ihrer grossen Löslichkeit schwerer als ihr Chlorid isoliren lässt, so empfiehlt es sich nicht, in dieser Richtung zu arbeiten.

Um zur freien Acetylverbindung zu gelangen, hat man nur nöthig, das salzsaure Salz mit heissem Wasser zu übergiessen. Die Salzsäure wird abgespalten, während die Acetylverbindung in Form von röthlich weissen verfilzten Nadeln zurückbleibt. Ein Ueberschuss von Wasser ist thunlichst zu vermeiden, da die grosse Löslichkeit der Acetylverbindung sonst eine schlechte Ausbeute bedingt. Zur Reinigung krystallisirt man aus Alkohol um und erhält die Substanz in blendend weissen Nadeln, die bei 223—225° schmelzen.

Die Verbrennung ergab folgende geforderte Resultate:

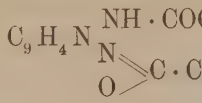
0,246 gr. Subst. gaben 0,578 gr. CO_2
" " " " 0,124 " H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	59,69 %	59,80 %
H	5,23 %	4,98 %.

Die Acetylverbindung ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, ebenso in verdünnten Säuren unter Salzbildung; beim Kochen jedoch mit concentrirter Salzsäure erfolgt Abspaltung von Essigsäure und Rückbildung des salzsauren Diamidooxychinolis. Diese Abspaltung wird ebenfalls durch Alkalien bewirkt; da jedoch hierbei gleichzeitig das unbeständige Diamidooxychinolin in Freiheit gesetzt wird, so tritt Dunkelfärbung und Zersetzung ein.

Erhitzt man die durch Umkrystallisiren sorgfältig gereinigte Acetylverbindung im Oelbad, so beginnt dieselbe, wie bereits erwähnt, bei 223° zu schmelzen; gleichzeitig kann man ein heftiges Aufschäumen der ganzen Masse und das Entweichen von Essigsäure beobachten. Während dieser Reaction hält man die Temperatur zweckmässig zwischen 250° und 260° und erst, nachdem bei dieser Temperatur die ganze Masse erstarrt, ist die Ueberführung in die Aethenylverbindung eine vollständige. Hat man eine chemisch reine Acetylverbindung angewendet und die angegebenen Temperaturgrenzen nicht überschritten, so erhält man direct die Aethenylverbindung in weissen zu Büscheln vereinigten Nadeln, die kaum merklich durch kohlige Substanzen verunreinigt sind. Zur Entfernung letzterer wird aus Alkohol, dem etwas Thierkohle zugesetzt ist, umkrystallisirt. Beim Erkalten scheiden sich feine weisse perlmutterglänzende Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 265—267° liegt. Darüber hinaus erhitzt, beginnt die Masse zu sublimiren.

Eine Verbrennung ergab die für nebenstehende Formel geforderten Werthe.



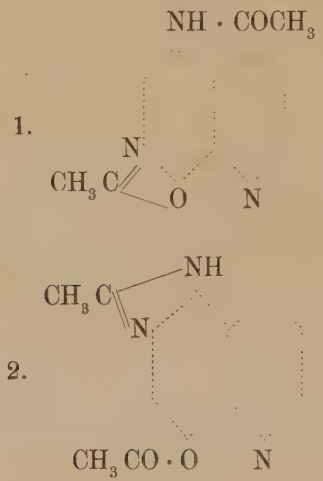
0,2110 gr. Subst. gaben 0,5005 gr. CO_2
„ „ „ „ 0,0885 „ H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	64,60 %	64,73 %
H	4,64 %	4,56 %.

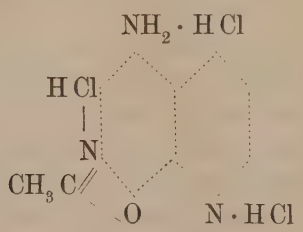
Die Löslichkeitsverhältnisse der Aethenylverbindung sind denen der Acetylverbindung sehr ähnlich; auch im Verhalten gegenüber Säuren und Alkalien scheint keine Verschiedenheit zu herrschen.

Durch die Existenz dieser Verbindung würde jetzt die Orthostellung einer Amidogruppe zum Hydroxyl er-

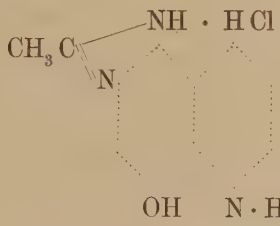
wiesen sein, wenn nicht die Aethenylverbindung isomer wäre mit einer Amidinverbindung, die ebenfalls vorliegen könnte und die Orthostellung der beiden Amidogruppen beweisen würde.



In der verschieden grossen Beständigkeit der Aethenyl- und Acetylgruppe gegenüber Säuren hoffte ich ein Mittel an der Hand zu haben, welches Aufschluss über die Constitution geben sollte. Gelang es mir, durch Salzsäure die Acetylgruppe zu eliminiren, ohne dabei die Aethenylgruppe in Mitleidenschaft zu ziehen, so würde das resultirende salzsaure Salz die Entscheidung der Frage herbeiführen. Angenommen, es läge Fall 1 vor, so müsste, da eine Amidogruppe regenerirt würde, ein 3 Moleküle Salzsäure haltiges Salz entstehen,



im anderen Falle könnten sich nur 2 Moleküle Salzsäure anlagern.



Beide wären leicht durch die Analyse zu unterscheiden gewesen. In Wirklichkeit trat keine der beiden Möglichkeiten ein.

Wie oben schon angedeutet wurde, bildet sowohl die Acetyl- als auch die Aethenylverbindung beim Kochen mit concentrirter Salzsäure das salzsaure Diamidooxychinolin zurück. Trotz Anwendung von verschieden starker Salzsäure ist es mir nicht gelungen, die Aethenylgruppe intact zu lassen. Jedenfalls unterscheidet sie sich bezüglich ihrer Beständigkeit gegenüber Säuren nur sehr wenig von der Acetylgruppe.

Ein anderes von mir angewandtes Verfahren, welches möglicherweise Aufschluss über die Constitution geben konnte, bestand darin, die Wasserstoffe der acetylirten Amidogruppe, respective den des Hydroxyls durch Alkyle zu ersetzen, nachdem die Acetylgruppe durch Kali beseitigt war. Im ersteren Falle konnte sodann ein alkylirtes Amin entstehen, im andern, wenn überhaupt eine Reaction möglich war, der Wasserstoff des Hydroxyls ersetzt werden. Zu diesem Zwecke wurde die in Alkohol gelöste Aethenylverbindung mit alkoholischem Natron und Jodäthyl versetzt und zwar in der Weise, dass auf 1 Molekül derselben 2 Moleküle Jodäthyl und 3 Moleküle Natronhydrat berechnet wurden. Es trat jedoch bei Zusatz des Natrons bereits eine Dunkelfärbung ein, die nach längerem Stehen in eine Verharzung überging.

Es ist leicht ersichtlich, dass der hinderliche Factor

bei dem Stellungsnachweis der Carboxylgruppe lediglich in dem Vorhandensein der in Parastellung zum Hydroxyl befindlichen Nitro- beziehentlich Amidogruppe zu suchen ist. Die eben geschilderten Umständlichkeiten hätten vermieden werden können, wenn dieselbe überhaupt unbesetzt geblieben wäre. Da aber eine Elimination des Carboxyls durch die Nitrogruppe ohne vorhergegangene Besetzung der Parastellung bei der o-Oxychinolincarbonsäure undenkbar ist, so liegt es nahe, sich hierzu eines anderen sauren Radikals, respective Halogens zu bedienen. Dieser Bedingung ist bereits Genüge geleistet in der von Schmitt und Engelmann[1]) dargestellten Monobrom-o-oxychinolincarbonsäure.

Unter Berücksichtigung der Regel, dass bei 3fach substituirten Derivaten die unsymetrische Stellung 1, 2, 4 der Substituenten vorherrschend ist, darf man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass sich auch in der bromirten Oxychinolincarbonsäure das Brom in Parastellung zum Hydroxyl befindet. Diese Annahme erscheint noch mehr gerechtfertigt, wenn man berücksichtigt, dass von der verwandten Nitrogruppe bereits der Beweis dafür erbracht ist. Wenn es also gelingt, in der Bromcarbonsäure an Stelle des Carboxyls die Nitrogruppe einzuführen, so müsste alsdann eine Amidirung und Acetylirung zu dem gewünschten Resultat führen.

Zur Darstellung der Monobrom-o-oxychinolincarbonsäure verfuhr ich nach den von Schmitt und Engelmann gemachten Angaben, die nur insofern eine kleine Abänderung erlitten, als ich das salzsaure Salz der Bromcarbonsäure erst in Eisessig löste und aus dieser Lösung durch siedendes Wasser die letztere fällte. Ich erhielt dabei die Bromcarbonsäure in bräunlich glänzenden, körnigen Krystallen, die bei 240° schmelzen. Die Ausbeute beträgt etwa 80% der theoretischen.

---

[1]) Berl. Berichte XX. 2694.

Bromnitrooxychinolin

Lässt man auf die Bromcarbonsäure concentrirte Salpetersäure in der Wärme einwirken, so entweicht unter Bildung von Dinitrooxychinolin Kohlensäure und Bromwasserstoff. Ich suspendirte deshalb die Bromcarbonsäure in Eisessig und setzte die berechnete Menge Salpetersäure, 1 Molekül, zu. In der Kälte scheidet sich das Nitrat aus, bei gelindem Erwärmen jedoch tritt Lösung ein. Gleichzeitig findet Gasentwickelung statt, und es lässt sich neben Kohlensäure deutlich Bromwasserstoff wahrnehmen. Das Reactionsproduct besteht in der Hauptsache aus Dinitrooxychinolin, intact gebliebener Bromcarbonsäure und einer verhältnissmässig geringen Menge eines in feinen röthlich gelben Nadeln krystallisirenden Körpers. Ich habe diesen Versuch öfter unter Anwendung verschiedener Mengen Eisessig und bei verschiedenen Temperaturen wiederholt, habe aber immer das nämliche Resultat erhalten, welches ich kurz dahin zusammenfassen kann. Bei Nitrirung der Bromcarbonsäure in Eisessig wird selbst bei strengstem Innehalten der quantitativen Verhältnisse Carboxyl, zugleich aber auch Brom durch die Nitrogruppe substituirt, und es findet die Bildung von Bromnitrooxychinolin nur in ganz untergeordnetem Masse statt. Selbstverständlich bleibt eine entsprechende Menge Bromcarbonsäure intact.

Aus Obigem geht hervor, dass das Brom im Molekül ausserordentlich lose sitzen muss, da, wenigstens in Eisessig, seine Substitution durch die Nitrogruppe eben so wenig Schwierigkeiten zu machen scheint, wie die Ersetzung des Carboxyls durch die Nitrogruppe. Der Umstand, dass Eisessig in gewisser Beziehung eine Nitrirung beschleunigt, liess vermuthen, dass in Folge der Gegenwart desselben die Reaction einen so unerwünschten Verlauf nahm. Ich wiederholte deshalb die Nitrirungsversuche in wässeriger Lösung und zwar in der Weise, dass ich die berechnete Menge Salpetersäure in Form von Kalisalpeter

der schwefelsauren Lösung der Bromcarbonsäure zufügte. Bei Gegenwart einer concentrirten Schwefelsäure ergaben sich denen der Nitrirung in Eisessig ähnliche Resultate, erst die Anwendung einer verdünnten Schwefelsäure führte zum Ziel.

Das Verfahren war hierbei das folgende: Die Bromcarbonsäure wurde in einem Kolben in der 5—6fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und darauf so lange Wasser zugesetzt, bis eben die Ausscheidung des Sulfats begann. Die Concentration der Schwefelsäure beträgt alsdann etwa 20%. Hierzu fügt man die Lösung der berechneten Salpetermenge und erwärmt das Ganze. Ungefähr bei 90% tritt eine allmälige Lösung der während des Erwärmens ausgeschiedenen Bromcarbonsäure ein, zugleich bemerkt man auch eine heftige Kohlensäureentwickelung und ein Uebergehen der gelben Farbe in eine intensiv rothe. Schon während dieser Reaction und nach Beendigung derselben scheiden sich aus der Lösung feine rothe zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, denen jedoch, wenn auch nur in geringer Menge, gelbe Blättchen, das unter dem Mikroskop unverkennbare Dinitrooxychinolin, beigemischt sind. Trotz wiederholter Versuche, dieses lästige Nebenproduct ganz zu vermeiden, ist mir dies bisher nicht gelungen. Der neuentstandene in röthlich gelben Nadeln krystallisirende Körper, der unzweifelhaft ein Bromnitrooxychinolin ist. wurde behufs weiterer Reinigung mehrfach aus Eisessig umkrystallisirt. Obgleich die Löslichkeit des Dinitrooxychinolins in diesem Lösungsmittel eine sehr beschränkte ist, bin ich nicht im Stande gewesen, dasselbe ganz zu entfernen. Auch eine Trennung beider Körper auf anderem Wege scheint ausgeschlossen, da ihr Verhalten gegen Säuren und Alkalien annähernd dasselbe ist. Beide zerlegen kohlensaure Alkalien schon in der Kälte und bilden schwer lösliche Salze damit. Auch die Säuresalze sind wegen ihrer Unbeständigkeit zu einer Trennung nicht geeignet.

Nebenstehende Brombestimmungen geben Aufschluss über die Menge der Verunreinigung.

	Gefunden:			Berechnet:
Br.	22,86 %	23,7 %	24,01 %	29,73 %.

Es blieb nun nur noch die Möglichkeit übrig, vorliegendes Gemisch zu amidiren, um alsdann nochmals eine Trennung zu versuchen. Der Umstand, dass das Bromamidooxychinolin ein in Wasser schwer lösliches Zinndoppelsalz bildet, gestattet in der That eine bequeme Trennung von dem leicht löslichen des Diamidooxychinolins.

Bromamidooxychinolin.

$$C_9H_4N\begin{matrix}Br\\NH_2\\OH\end{matrix}$$

Die Amidirung des Bromnitrooxychinolins wurde in der schon öfter beschriebenen Weise mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Abkühlung vorgenommen. Bereits während des Eintragens von Zinnchlorür beginnt die Ausscheidung des in gelben Prismen krystallisirenden Zinndoppelsalzes und ist wenige Minuten nach vollendeter Reaction eine ziemlich vollkommene.

Man befreit es durch Absaugen möglichst von Salzsäure und wäscht mehrfach mit heissem Wasser aus. Eine Zerlegung des so präparirten, in Wasser suspendirten Zinndoppelsalzes durch Schwefelwasserstoff erfolgt selbst beim Einleiten unter Druck ziemlich langsam, wohl aber geht dieselbe sehr schnell von statten, wenn man in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff fällt. Aus dem intensiv roth gefärbten Filtrat des Schwefelzinns gelingt es leicht, durch vorsichtige Neutralisation mit Soda und nachherigen Zusatz von Wasser das Bromamidooxychinolin in derben gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 135—140° zu erhalten. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, woraus es zweckmässig umkrystallisirt wird.

Eine Verbrennung ergab die für die Formel

geforderten Werthe.

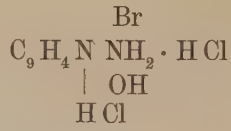
0,2200 gr. Subst. gaben 0,063 gr. CO_2
„ „ „ „ 0,0645 „ H_2O

	Gefunden:	Berechnet:
C	45,40 %	45,20 %
H	3,22 %	2,93 %.

Bei einigem Stehen an der Luft färbt sich das Bromamidooxychinolin schmutzig gelb. In alkalischer Lösung tritt sehr bald nach vorhergegangener Grünfärbung Zersetzung ein. Es bildet sowohl mit Säuren, als mit Alkalien Salze, doch sind die letzteren ihrer grossen Zersetzlichkeit wegen nicht isolirbar.

Das salzsaure Salz wird durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zur siedenden alkoholischen Lösung des Bromamidooxychinolins in kantharidenartig schillernden Blättchen erhalten. Durch heisses Wasser wird es zerlegt.

Wie nachstehende Halogenbestimmung zeigt, kommt ihm die Formel



zu.

0,3605 gr. Subst. gaben 0,380 gr. Ag Cl = 0,279 gr. Cl.

Obiger Formel entspricht ein Clgehalt von 21,64 %
„ „ „ „ Br „ „ 24,39 %.

Diese Zahlen auf die angewandte Substanz bezogen, erfordern an Silber

1. dem Chlor entsprechend . . 0,186 gr.
2. „ Brom „ . . 0,093 gr.

0,279 gr.

	Gefunden:	Berechnet:
Ag.	0,279 gr.	0,279 gr.

Acetylverbindung:

$$C_9H_4N\begin{matrix}Br\\NH\cdot COCH_3\\O\cdot COCH_3\end{matrix}$$

Die Bildung derselben geht schon in der Kälte beim Uebergiessen des Bromamidooxychinolins mit Essigsäureanhydrid vor sich. Es tritt unter Erwärmung eine Lösung der ganzen Masse ein, die man zweckmässig durch Kochen unterstützt. Beim Erkalten scheidet sich das diacetylirte Bromamidooxychinolin in feinen weissen Nadeln aus. Durch Zusatz von Wasser wird die Ausfällung eine vollständige.

Die Acetylverbindung ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Product lieferte die für obige Formel erforderlichen Werthe.

0,165 gr. Subst. gaben 0,292 gr. CO_2
„ „ „ „ 0,056 gr. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	48,23 %	48,29 %
H	3,63 %	3,39 %.

Mit Säuren bildet die Acetylverbindung die betreffenden Salze, beim Erhitzen jedoch tritt die Rückbildung des salzsauren Bromamidooxychinolins ein. Alkalien verursachten ebenfalls eine Abspaltung der Acetylgruppe unter Dunkelfärbung und Zersetzung.

Die Acetylverbindung schmilzt bei 178—180° unter gleichzeitiger Abgabe von Essigsäure. Es resultirt hierbei die

Aethenylverbindung

$$C_9H_4N\begin{matrix}Br\\N\\O\end{matrix}\!\!>\!C\,CH_3$$

Dieselbe wird erhalten beim Erhitzen der Acetylverbindung über ihren Schmelzpunkt, doch empfiehlt es

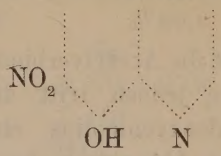
sich, mit der Temperatur nicht über 200° zu gehen, da die hierbei eintretende Verkohlung eine Reinigung der Aethenylverbindnng sehr schwierig macht. Nach dem Erstarren der Schmelze kocht man dieselbe mit verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle aus. Beim Erkalten scheiden sich kleine körnige gelblich weisse Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 205—207° schmelzen, nachdem bei 200° bereits Schwärzung eingetreten ist. Die Löslichkeitsverhältnisse der Aethenylverbindung, sowie ihr Verhalten gegen Säuren und Alkalien sind denen der Acetylverbindung sehr ähnlich.

Die Elementaranalyse ergab die für obige Formel geforderten Resultate.

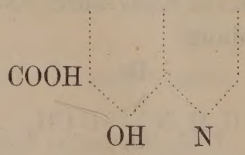
0,182 gr. Subst. gaben 0,331 gr. CO_2
„ „ „ „ 0,0465 „ H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	49,55 %	49,62 %
H	2,83 %	2,66 %.

Die Existenz dieser Aethenylverbindung ist zunächst bestimmend für die zum Hydroxyl benachbarte Stellung der Amido- beziehentlich Nitrogruppe,



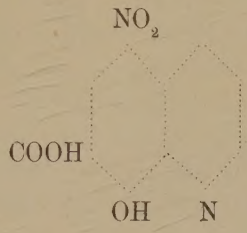
und unter der Voraussetzung, dass bei der Nitrirung der Bromcarbonsäure die Nitrogruppe an Stelle des Carboxyls tritt, auch für diese letztere.



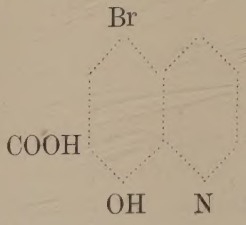
Die Thatsachen, die für die Wahrscheinlichkeit der Annahme sprechen, dass sowohl in der Brom- als in der

Nitrocarbonsäure die Carboxylgruppe durch die Nitrogruppe ersetzt wird, sind bereits erörtert worden.

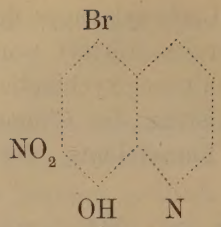
Für die Mononitro-o-oxychinolincarbonsäure wurde früher durch die Existenz des Chinonchlorimids und des Chinochinolins die Parastellung der Nitrogruppe zum Hydroxyl erwiesen.



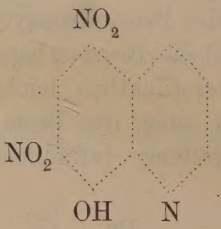
Sehr wahrscheinlich ist es auch, dass bei der Bromirung der o-Oxychinolincarbonsäure das Brom denselben Platz wie die ihm noch verwandte Nitrogruppe einnimmt. Diese Annahme findet eine gewisse Bestätigung in dem gelegentlich der Darstellung des Bromnitrooxychinolins angeführten Umstand, dass sowohl die Bromcarbonsäure, als das Bromnitrooxychinolin ausserordentlich leicht in ein Dinitrooxychinolin überzuführen seien, das Brom also durch die zum Hydroxyl in Parastellung befindliche Nitrogruppe substituirt wird.



Bei der Nitrirung der Nitro- und Bromcarbonsäure entstand in dem einen Falle ein Dinitrooxychinolin, im anderen ein Bromnitrooxychinolin. Für Letzteres ist die Orthostellung der Nitrogruppe zum Hydroxyl durch die Aethenylverbindung des Bromamidooxychinolins erwiesen.



Beim Dinitrooxychinolin konnte dies nicht direct geschehen, da, wie gezeigt wurde, die aus demselben resultirende Aethenylverbindung isomer ist mit einer Amidinverbindung, welche die Metastellung des Hydroxyls zu der zuletzt eingetretenen Nitrogruppe bewiesen haben würde. Nachdem jedoch die Constitution des Bromnitrooxychinolins aufgeklärt ist, darf die des nahe verwandten Dinitrooxychinolins ebenfalls als feststehend betrachtet werden. Die 2. Nitrogruppe ist demnach sehr wahrscheinlich analog dem Brom in Bromnitrooxychinolin in Orthostellung zum Hydroxyl eingetreten.



Vorstehende Arbeit ist auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Hofrath Professor Dr. Schmitt im organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt worden. Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer für das mir stets durch Rath und That bewiesene Wohlwollen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.